

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/701585

EAKU

PCT/JP99/03002

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

04.06.99

REC'D 27 JUL 1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 6月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第160219号

出 願 人

Applicant (s):

出光興産株式会社

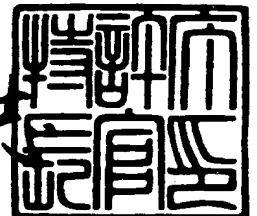
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3044925

【書類名】 特許願

【整理番号】 N98-0044

【提出日】 平成10年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 03/34

【発明の名称】 炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒および炭化水素の改質方法

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

    【氏名】 福永 哲也

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

    【代表者】 出光 昭

【代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 032517

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9201725

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒および炭化水素の改質方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

【請求項 2】 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

【請求項 3】 ルテニウム含有量が 0.05～20 重量%の範囲にある請求項 1 または 2 記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 4】 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 5】 コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で 0.01～30 の範囲にある請求項 4 記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 6】 マグネシウム含有量が MgO に換算して 0.5～20 重量%の範囲にある請求項 4 または 5 に記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 7】 無機酸化物担体がアルミナである請求項 2～6 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 8】 担体成分であるアルミナが  $\alpha$  アルミナまたは  $\gamma$  アルミナである請求項 7 記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 9】 ジルコニウム含有量が  $ZrO_2$  に換算して 0.05～20 重量%の範囲である請求項 2～8 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

【請求項 10】 ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 1 または請求項 3～6 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

【請求項 11】 無機酸化物担体に、ジルコニウムを含む溶液、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む

溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 2～9 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1～9 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

【請求項 13】 炭化水素がメタンである請求項 12 に記載の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

【請求項 14】 請求項 1～9 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる天然ガスの改質方法。

【請求項 15】 請求項 1～9 のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスおよびスチームの混合ガスによる炭化水素または天然ガスの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素の改質に用いる触媒関にする。さらに詳しくは、ルテニウム、ジルコニウム系の、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒、およびこれを用いた炭化水素の改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化水素を改質して合成ガスや水素を製造する技術は各種知られている。とくにスチームを用いた炭化水素のスチームリフォーミングは多くの技術が実用化されている。これらは、ニッケル系の触媒を用いメタン、LPG、ナフサ等を原料として、主に水素製造やメタノール用の合成ガス製造に用いられている。また、重質炭化水素たとえば減圧残油を酸素により部分酸化して合成ガスや水素を製造する技術もすでに実用化されている。

【0003】

しかし、炭酸ガスを用いて炭化水素を改質する技術は研究段階である。近年、地球温暖化の原因物質として炭酸ガスが注目されており、これを固定化し、原料化するため炭酸ガスを用いて炭化水素を改質し、合成ガスとしてさらにメタノー

ル、合成ガソリン、エーテル類などへの転換が研究されている。また、炭酸ガスを含む天然ガス田は多くあり、これを分離除去することなく有用物質とするためにも炭酸ガスを用いた炭化水素改質技術は検討されている。しかし、炭酸ガスを用いて炭化水素を改質する技術は十分に実用化できる段階とはなっていないのが現状である。

【0004】

研究としては各種あり、たとえばA. T. A s c h r o f tらはアルミナ担体にNi, Pd, Ru, Rh, Irを担持した触媒で、炭酸ガスによるメタンの改質を評価している。触媒活性はIrが相対的に優れているが実用化できる段階ではない。また、触媒上へのコーク蓄積の問題を指摘している (Nature Vol. 352, 18 July 1991)。

【0005】

J. T. L i c h a r d s o nらはアルミナ担体ルテニウム触媒およびアルミナ担体ロジウム触媒を評価し、アルミナ担体ルテニウム触媒はアルミナ担体ロジウム触媒よりコーク蓄積が多いとしている (Appl. Catal. 61, 293 (1990))。

その他にも、おもにアルミナを担体としてVIII族金属を担持した触媒によるメタンの炭酸ガスによる改質等の報告がなされている (特開平08-175805、特開平08-259203、特開平09-075728、特開平08-231204)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、下記の三つを目的としている。

本発明の第一の目的は、炭酸ガスにより炭化水素を有効に改質する触媒を提供することにある。

本発明はまた、上記炭化水素改質用触媒を簡便に、実用的に製造できる炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明は、さらに上記炭化水素改質用触媒を用いた炭酸ガスによる炭化水素の

改質方法を提供することをも目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ルテニウム—ジルコニウム系の触媒、すなわちルテニウム担持ジルコニア担体触媒またはルテニウム—ジルコニウム担持アルミナ担体触媒が炭酸ガスによる炭化水素改質に好適な触媒であることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

(2) ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素改質用触媒。

【0010】

(3) ルテニウム含有量が0.05～20重量%の範囲にある(1)または(2)に記載の炭化水素改質用触媒。

(4) 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する(1)～(3)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

(5) コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で0.01～30の範囲にある(4)に記載の炭化水素改質用触媒。

【0011】

(6) マグネシウム含有量がMgOに換算して0.5～20重量%の範囲にある請求項4または5に記載の炭化水素改質用触媒。

(7) 無機酸化物担体がアルミナである(2)～(6)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

(8) 担体成分であるアルミナが $\alpha$ アルミナまたは $\gamma$ アルミナである(7)に記載の炭化水素改質用触媒。

【0012】

(9) ジルコニウムの含有量が $ZrO_2$ に換算して0.05～20重量%の



範囲である(2)～(8)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒。

(10) ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項1または(3)～(6)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

【0013】

(11) 無機酸化物担体に、ジルコニウムを含む溶液、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する(2)～(9)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒の製造方法。

【0014】

(12) (1)～(9)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

(13) 炭化水素がメタンである(12)に記載の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法。

(14) (1)～(9)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、天然ガスの改質方法。

【0015】

(15) (1)～(9)のいずれかに記載の炭化水素改質用触媒を用いた、炭酸ガスおよびスチームの混合ガスによる炭化水素または天然ガスの改質方法。

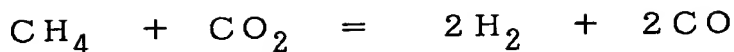
【0016】

【発明の実施の形態】

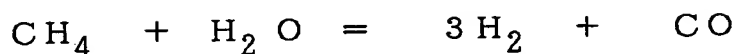
以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明における炭酸ガスによる炭化水素改質とは、炭酸ガスを酸化剤とした合成ガス製造反応のことを言う。通常は、スチームを酸化剤とした炭化水素改質が多いが、生成する合成ガスの組成に違いがある。最も典型的な例の一つとして炭化水素がメタンである場合で説明すると、それぞれの反応は下記のようなになる。

〔炭酸ガスによる炭化水素改質〕



〔スチームによる炭化水素改質〕



すなわち、炭酸ガスによる炭化水素改質の場合は生成した合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は1対1であるが、スチームによる炭化水素改質の場合は合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は3対1である。一方、合成ガスからメタノール製造や合成軽油、合成ガソリン製造（フィッシャートロプシュ反応による）を行う場合は化学量論的に必要な水素と一酸化炭素の比はおよそ2対1である。また、ジメチルエーテル製造では化学量論的に必要な水素と一酸化炭素の比は1対1である。

【0017】

それゆえ、上記のような目的の合成ガスを製造する場合には、従来行われていたスチームによる炭化水素改質にかわり、炭酸ガスによる炭化水素改質、または炭酸ガスによる炭化水素改質を主体とし一部スチームによる炭化水素改質を含む方法を選択することが望ましい。本発明では、このような比較的一酸化炭素含有量が多く水素含有量の少ない合成ガスを製造することができる。

【0018】

本発明の一つの形態（請求項1に対応）としてのジルコニア担体は、単体のジルコニア（化学式 $\text{ZrO}_2$ ）またはマグネシアのような安定化成分を含む安定化ジルコニア、あるいは単に他の成分を含むジルコニア担体または安定化ジルコニア担体でもよい。安定化ジルコニアとしては、マグネシア、イットリア、セリアなどを含むものが好適である。とくに、マグネシアを含有する安定化ジルコニアは担体の安定性、反応活性やその持続性の面からいっても好適な触媒担体となる。

【0019】

上記の実施形態（請求項1に対応）の本発明の担持金属としては、ルテニウムが必須である。ルテニウムは周期律表VIII族金属に属し、NiやPdと類似の触媒活性を示すことが多く、これらはすべてスチームによる炭化水素の改質には好適である。しかし、炭酸ガスによる炭化水素の改質にはルテニウムのみが好適な

結果を示す。担体であるジルコニアとルテニウムの組合せが、効果発現の要因のひとつであると考えられる。

## 【0020】

本発明の別の一つの形態（請求項2に対応）として、無機酸化物担体にジルコニウムおよびルテニウムを担持したものがある。無機酸化物担体としては、通常の炭化水素の反応等に用いられる触媒用の無機酸化物担体を使用することができる。たとえば、スチームによる炭化水素改質用触媒等に用いられる無機酸化物担体を好適に用いることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカアルミナ、りん含有アルミナなどが挙げられる。なお、本発明の形態（請求項2に対応）の無機酸化物担体には、ジルコニア担体およびジルコニア系担体は含まれない。

## 【0021】

上記無機酸化物担体のうちでも、アルミナ担体が好適に用いられる。さらに、アルミナ担体のうちでも、 $\alpha$ アルミナ担体または $\gamma$ アルミナ担体がとくに好適である。 $\alpha$ アルミナ担体は比表面積があまり大きく作れないので、通常触媒担体としては使用されていないが、特開平10-52639に示すようにスチームによる炭化水素改質用触媒として高活性を表わす触媒担体となり得る。同様に、本発明における炭酸ガスによる炭化水素の改質用触媒の担体としても望ましく、とくに触媒強度が必要な場合には好適な触媒担体となる。

## 【0022】

$\gamma$ アルミナ担体はどのようなものでもよいが、他の触媒用に用いられている、たとえば炭化水素の水素化、改質、分解、異性化等に用いられている $\gamma$ アルミナ担体と同様のものを使用してもよい。また炭化水素の水蒸気改質用触媒の担体としても $\gamma$ アルミナ担体が用いられており、これと同様のものも使用することもできる。なお、 $\gamma$ アルミナ担体としては、他の結晶形と混在し完全に $\gamma$ アルミナの結晶のみからできていなくともよい。

## 【0023】

上記形態（請求項2に対応する本発明の形態）の触媒には、無機酸化物担体にジルコニウムおよびルテニウムが担持されている必要がある。ジルコニウムおよ

びルテニウムは同時に担持してもよく、別々に担持してもよい。触媒としてジルコニウムおよびルテニウムが担持されていればよいが、一方だけが担持されていても本発明の触媒とはならない。これは、ジルコニウムとルテニウムの相互作用で触媒活性を発現しているからと考えられるからである。

## 【0024】

アルミナ等の無機酸化物担体は、通常ジルコニア担体よりも比表面積が大きく、強度があり、製造においても容易なものが多い。さらに、本発明の目的のひとつである、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応に対する活性は本質的にはジルコニウムとルテニウムの相互関係によっているのでジルコニア担体、ルテニウム担持触媒でも、無機酸化物担体、ジルコニウム、ルテニウム担持触媒でも同様の効果を発揮できる。なお、本発明における担持金属は通常焼成により製造されたときには、酸化物として担体に担持されており、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応への使用前及び使用中は還元状態にあるのが普通である。

## 【0025】

さらに、好ましい本発明の形態として、上記触媒中（請求項1および2に対応する形態の触媒）にコバルトまたはコバルト、およびマグネシウムを含有するものがある。コバルトは周期律表のVIII族金属に属し、ルテニウムと同属でありルテニウムの活性向上に寄与しているものと考えられる。また、マグネシウムはジルコニアに添加するとジルコニア結晶の熱安定性等を向上させる働きがある。この効果はジルコニア担体の場合だけでなく、無機酸化物担体にジルコニウムを担持したものに対しても発揮できる。

## 【0026】

ルテニウムは、本発明においては最重要の要素のひとつであるが、ルテニウム含有量には好適な範囲がある。ルテニウム含有量が少なすぎる、とくに0.05重量%より少ないと、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を十分進めることができなくなる。また、ルテニウム含有量が多すぎる場合、とくに20重量%を超える場合には、担体表面でのルテニウムの凝集が多くなり、活性点は増加しなくなる。ときには、比表面積が小さくなり有効な活性点は減少してしまうこともある。あるいは強度、耐摩耗性など実用触媒としての機能を失ってしまうこともある。

。触媒中のルテニウム含有量は0.05～20重量%の範囲、好ましくは0.05～3重量%の範囲、さらに好ましくは0.1～2重量%の範囲であることが望ましい。

【0027】

本発明の好ましい形態として、触媒中へのコバルトの添加がある。通常はルテニウム等と同じように担持するのであるが、コバルトはルテニウムの活性向上の効果を担っているのでルテニウムの含有量との関係で添加されていることが必要である。コバルトの含有量は、コバルト／ルテニウムの原子比で表わすと、0.01～30の範囲、好ましくは0.1～30の範囲、さらに好ましくは0.1～10の範囲であることが望ましい。コバルト／ルテニウムの原子比が小さすぎると、とくに0.01より小さいとルテニウムの活性向上効果が十分に発揮できない。また、コバルト／ルテニウムの原子比が大きすぎる、とくに30より大きいとルテニウム自体の活性が十分発揮できなくなってしまうことがある。

【0028】

さらに、コバルトに加えてマグネシウムの添加が望ましい。マグネシウムはジルコニアまたはジルコニウムの安定化に寄与していると考えられるが、その含有量は多すぎても少なすぎても効果が十分に発揮できない。マグネシウムの含有量は、マグネシア換算で0.5～20重量%の範囲、好ましくは0.5～15重量%の範囲、さらに好ましくは1～15重量%の範囲であることが望ましい。なお、本発明におけるマグネシアの含有量はMgOに換算した重量%で表わす。

【0029】

本発明の無機酸化物担体を用いる形態（請求項2～8に対応する形態）においては、担持するジルコニウムの含有量を特定することが好ましい。ジルコニウムが少なすぎれば、とくに0.05重量%より少ないと、ジルコニウム、ルテニウム触媒としての活性が十分には発揮できなくなる。また、ジルコニウムが多すぎると、とくに20重量%超えると、触媒強度、比表面積などに影響し実用性に問題が生ずることがある。ジルコニウムの含有量は、 $ZrO_2$ に換算して0.5～20重量%の範囲、好ましくは0.5～15重量%の範囲、さらに好ましくは1～15重量%の範囲であることが望ましい。

## 【0030】

つぎに、本発明の触媒の製造方法の形態について説明する。

まず、本発明のジルコニア担体ルテニウム担持触媒の製造方法（請求項9に対応する形態）について説明する。

## （1）ジルコニア担体の製造

ジルコニアは市販のジルコニアまたは酸化ジルコニウムでもよい。製造する場合は通常は、水溶液中に溶解させたジルコニウム化合物をpH調製等により水酸化ジルコニウムの沈殿として、水溶液から分離し、これを乾燥、焼成してジルコニアとすればよい。たとえば、4塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウムや塩化ジルコニルのようなオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム等の各種のジルコニウムまたはジコニルと酸との塩類が好適に用いられる。あるいは、ジルコニウム酸塩、ジルコニウムアルコキシド、錯塩などが挙げられる。なお、ジルコニアの安定化のためにマグネシウム化合物を水溶液中に添加しておくこともできる。また、水溶液には本発明の目的の担体を得られる範囲で他の物質を加えてもよい。

## 【0031】

ジルコニウム塩類の溶解性を高めるためには酸類を加え加温することでもよい。ジルコニウム化合物が完全に溶解したら、アンモニア水等のアルカリ性物質を加えpHを高めて水酸化ジルコニウムを沈殿させる。これを濾過し、乾燥、焼成すればジルコニア担体を得られる。焼成は大気中で300℃以上好ましくは400℃以上で1～5時間加熱すればよい。

## 【0032】

## （2）ルテニウム担持触媒の製造

上記で得られたジルコニア担体にルテニウム、必要に応じてコバルト、マグネシウムあるいはその他の物質を担持させれば触媒ができあがる。担持方法は、ルテニウム化合物を水溶液として必要に応じこれにコバルト、マグネシウム等の化合物を溶解させる。ルテニウム化合物としてはどのようなものでもよいが、たとえば3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウムがあげられる。この溶液をジルコニア担体に付着させたのち、乾燥、焼成すればジルコニア担体ルテニウム

担持触媒がえられる。付着のさせかたはとくに限定されないが、含浸、浸漬、スプレー塗布などが好適である。また、ルテニウム化合物の溶液でなくとも、ルテニウム化合物をスラリー化してジルコニア担体と混練したのち、乾燥、焼成すれば好適なジルコニア担体ルテニウム担持触媒が得られる。担持量については溶液等の濃度、量あるいは付着操作の回数等を適宜調節することで所望のものが得られる。焼成は通常は、 $300^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲で1時間～5時間大気中で処理すればよい。

#### 【0033】

つぎに、本発明の無機酸化物担体ジルコニア、ルテニウム担持触媒の製造方法（請求項10に対応する形態）について説明する。その代表的な形態として、アルミナ担体ジルコニア、ルテニウム担持触媒の製造方法について説明する。

##### （1）アルミナ担体の製造

アルミナ担体は市販の $\alpha$ アルミナまたは $\gamma$ アルミナでもよい。 $\alpha$ アルミナ担体を製造する場合は通常は、市販の原料アルミナ粉末を成形、焼結して得られる。 $\alpha$ アルミナ担体の場合は多孔質にすることが触媒として好適である。それゆえ、原料 $\alpha$ アルミナ粉末の平均粒子径を $0.01\sim 100\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.05\sim 50\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $0.05\sim 50\mu\text{m}$ の範囲にすることが望ましい。また、成形、焼結、多孔質化を助けるため、原料 $\alpha$ アルミナ粉末に添加物を添加してもよい。添加物としては、澱粉、ワックス、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、グリセリンなどがある。また、カオリン、ベントナイトなどの粘土鉱物や水ガラスなどが好適である。焼成は、 $\alpha$ アルミナが形成される温度にする必要がある。通常は、 $1,000^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で焼成することで達成できる。なお、原料アルミナ粉末が $\alpha$ アルミナであれば、触媒として形状を保てるように成形、例えば焼結すればよい。

#### 【0034】

$\gamma$ アルミナ担体を製造する場合は、通常アルミン酸ナトリウム水溶液のようなアルミン酸塩溶液と硫酸アルミニウム水溶液のような酸アルミニウム塩溶液を混合し、pH調製することにより水酸化アルミニウムを沈殿させる。この際、無機酸や有機酸を添加してpHを調整すると好適に水酸化アルミニウムを沈殿させる

ことができる。この沈殿を濾過し、洗浄水およびアンモニア水等で洗浄し所望の水酸化アルミニウムのスラリーが得られる。このスラリーを成形、乾燥、焼成すれば $\gamma$ アルミナ担体を得られる。成形にはとくに制限はないが、通常は押出成形が用いられる。また、焼成は $\gamma$ アルミナが形成する温度であればよく、また $\gamma$ アルミナが消滅してしまう高温に長時間曝さない程度であればよい。通常は、300℃～700℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲で1時間～5時間大気中で処理すればよい。

## 【0035】

## (2) ジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒の製造

ジルコニウムおよびルテニウムをアルミナ担体に担持させるには、ジルコニウムを含む溶液およびルテニウムを含む溶液をそれぞれ単独で、または両者を含む溶液を、上記で得られたアルミナ担体に付着させればよい。このジルコニウムおよびルテニウムの付着したアルミナ担体を乾燥、焼成すればジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒が得られる。

## 【0036】

ジルコニウムを含む溶液には、水等の溶媒に可溶性のジルコニウム化合物を溶解したものでよい。たとえば、4塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウム、またはその部分加水分解物、塩化ジルコニル等のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニルなどの酸素酸塩類、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニルなどの有機酸塩類などの水溶液を用いることができる。ジルコニウムを溶解させる場合、溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下とすることが望ましい。これは、ジルコニウム化合物の加水分解によるゾル化やゲル化を防ぐためである。

## 【0037】

ルテニウムを含む溶液には、ジルコニウムを含む溶液と同様に水等の溶媒に可溶性のルテニウム化合物を溶解したものでよい。たとえば、3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウム、またはヘキサアミルルテニウム酸塩化物等のアミン錯塩、4酸化ルテニウムなどの水溶液を用いることができる。また、酸化ルテニウムや水酸化ルテニウムのように溶解度の低い化合物でも、酸を共存させるこ



とによりpHを調整して溶解させればよい。

【0038】

ジルコニウムとルテニウムを同一溶液に溶解して担体に付着させる場合は、溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下とすることが望ましい。これは、ジルコニウム化合物の加水分解によるゾル化やゲル化を防ぎ、ジルコニウム化合物とルテニウム化合物とがお互いに反応し錯体様の化合物を作り易くするためである。この錯体様化合物は担体上に付着して、焼成されたのちに触媒活性を示す要因と考えられるジルコニア、ルテニウムの担持状態を好適なものとしている。

【0039】

コバルト成分やマグネシウム成分などはそれぞれ単独で担体に付着させてもよいが、通常はジルコニウム、ルテニウム溶液に同時にコバルト化合物、マグネシウム化合物を溶解させて同時に付着させることが便利である。コバルト化合物、マグネシウム化合物はそれぞれ溶液、通常は水溶液に溶解する化合物であり、焼成したのちには酸化物となる化合物であればよい。たとえば、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、2塩化コバルトや硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどがあげられる。

【0040】

乾燥は、通常の乾燥方法たとえば大気中放置、または50℃～150℃で空气中または窒素ガス気流中などで実施する方法がある。焼成は、触媒上の担持金属が酸化物の状態になる条件で行う。また、担持金属が変化して活性を示さない化合物になったり、担体の結晶構造が破壊、変化してしまうような高温に長時間曝さない程度で実施する必要がある。通常用いられる焼成条件としては、300℃～700℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲で1時間～5時間、大気中または空気気流中で加熱処理すればよい。

【0041】

本発明の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法は、通常の炭化水素の水蒸気改質方法や通常の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法と同様に実施することができる。以下に代表的な炭酸ガスによる炭化水素の改質方法の態様について説明する。

## (1) 原料(炭化水素)

この反応に用いられる原料炭化水素としては、とくに制限はない。たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン等の不飽和脂肪族炭化水素、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を用いることができる。

## 【0042】

また、これらの混合物も有効に使用することができる。たとえば、メタン、を主成分としエタン、プロパンなどを含む天然ガスやLPG、ナフサなどは工業的に現実的な原料である。さらに、炭酸ガスを酸化剤として使用し、炭化水素を改質するので、炭酸ガスを含む炭化水素は当然原料として使用できる。天然ガス中には炭酸ガス、水蒸気、窒素ガスや他の不純物ガス等が混在しているが、これらは分離、除去することなく原料炭化水素として使用してもよい。

## 【0043】

しかし、原料炭化水素中の硫化水素やメルカプタンなどの硫黄化合物は触媒の被毒作用があり、これらが多いと触媒を長時間使用するには好ましくはない。原料炭化水素中の硫黄分としては、10重量ppm以下、好ましくは1重量ppm以下であることが望ましい。また、反応生成物としての一酸化炭素、水素ガス(合成ガス)の純度を高めるためには、原料中炭化水素には、炭酸ガス、水蒸気、一酸化炭素ガス、水素および酸素などC、H、Oの元素のみからできているものが望ましい。それ以外のもの、たとえば窒素、アンモニア、ヘリウムなどは少ない方が望ましい。

## 【0044】

炭化水素と炭酸ガスの供給量の比は所望の合成ガスの組成、目標とする反応率等を勘案し、適宜選択すればよい。しかし、現実的には炭化水素を完全に改質するためには炭酸ガス分子の数と炭化水素中のC元素の数の比率が1(炭酸ガスカーボン比と言い、炭酸ガス分子の数/炭化水素中のカーボン元素の数の比率で表す。)未満では化学量論的に酸化剤が不足し、未反応炭化水素が製品中に残る。また、炭酸ガスカーボン比が20を超える場合は合成ガス中に炭酸ガスが多すぎ

て実用的でない。

【0045】

炭酸ガスは純粹の炭酸ガスでもよいが、水蒸気、一酸化炭素および酸素など炭化水素の改質に酸化剤として作用するガスなどを含んでいてもよい。とくに、水蒸気は炭酸ガスと同じように炭化水素を改質できる。水蒸気による炭化水素の改質では、炭酸ガスによる炭化水素の改質とは一酸化炭素／水素ガス比が異なる合成ガスが得られる。それゆえ、水蒸気と炭酸ガスの混合比を調整した混合ガスを酸化剤として用いることにより、所望の一酸化炭素／水素ガス比の合成ガスを得ることができる。また、水蒸気を混合することにより触媒上へのコークの蓄積を抑える効果もある。

【0046】

合成ガスの一酸化炭素／水素ガス比を調整したり、触媒へのコーク蓄積を抑制するために水蒸気を加える場合は、炭化水素と炭酸ガス、水蒸気の3者の比率を調整することが望ましい。触媒へのコーク蓄積を抑制するために水蒸気を加えるためには、水蒸気の量を多くする方がよいが、水蒸気が多すぎると水性ガス反応が進行し生成ガスの水素／一酸化炭素の比率が大きくなり、水蒸気改質反応に近づいてしまう。水蒸気の量は水蒸気／炭化水素中のカーボンの比率で10以下が望ましい。なお、炭酸ガスと水蒸気による炭化水素の改質では炭酸ガス／カーボン比は、20／80～70／30が好適な結果が得られる。

【0047】

(2) 反応条件

本発明の触媒は反応開始前に、還元処理をしておくことが望ましい。還元処理は400℃～900℃で水素気流中1～10時間処理すればよい。通常は触媒を反応温度まで昇温している間に水素または水素を含むガスを触媒層中に流通させて実施する。

【0048】

反応形式は、とくに制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などがあるが、通常は、固定床式管型反応器が用いられる。

反応温度は200℃～1,200℃の範囲、好ましくは400℃～1,100

℃の範囲、さらに好ましくは500℃～900℃の範囲が望ましい。

反応圧力は、とくに限定されない。通常は合成ガスの用途に応じて設定すればよい。合成ガソリン、合成軽油やメタノール合成に使用する場合は高圧が望ましい。(20kg/cm<sup>2</sup>G～100kg/cm<sup>2</sup>G程度)。また、高純度水素(純度97%)の製造には20kg/cm<sup>2</sup>G程度が適当である。しかし、反応圧力が高いと化学平衡的にはメタンが多くなること、およびコーク析出が多くなることなどから、適当な圧力が現実的である。さらに、燃料電池や燃料ガス原料とするときは、0kg/cm<sup>2</sup>G～10kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲が好ましい。通常実施する反応圧力は、0kg/cm<sup>2</sup>G～100kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲、好ましくは0kg/cm<sup>2</sup>G～50kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲、さらに好ましくは0kg/cm<sup>2</sup>G～30kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲が望ましい。

#### 【0049】

固定床流通式反応の場合の流通原料(炭化水素+炭酸ガス)の空間速度(GHSV)は、1,000h<sup>-1</sup>～100,000h<sup>-1</sup>の範囲、好ましくは1,000h<sup>-1</sup>～50,000h<sup>-1</sup>の範囲、さらに好ましくは1,500h<sup>-1</sup>～40,000h<sup>-1</sup>の範囲が望ましい。なお、水蒸気を含む混合ガスを原料とするときは、水蒸気も原料として計算する。しかし、窒素、ヘリウムなど炭化水素の改質反応に直接関与しないガスは原料ガスとは考えない。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例により本発明がなんら限定されるものではない。

##### 【実施例1】

##### (1) 触媒調製

水酸化ジルコニウム200gを500℃で1時間焼成し、ジルコニア担体Iを得た。この担体Iを塩化ルテニウム水溶液に浸漬させたのち、80℃に加熱しながら1時間攪拌し水分を蒸発させた。さらに、120℃で6時間乾燥させた。その後、得られた乾燥物を500℃で1時間焼成した。これを16～32メッシュに粒径を整え触媒Iとした。触媒Iのルテニウム含有量は0.5重量%であった。

。触媒 I の組成を表 1 に示す。

## (2) 炭酸ガスによる炭化水素の改質

固定床流通式反応器に触媒 I を充填し、メタンと炭酸ガスの 1 : 1 混合ガスを原料ガスとして、炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表 4 に、反応結果を表 5 に示す。

【0051】

### 〔実施例 2〕

担体 I を塩化ルテニウム水溶液の替わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト水溶液に浸漬させた以外は実施例 1 と同じ操作により、触媒 I I を調製し、実施例 1 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 I I の組成を表 1 に、反応結果を表 5 に示す。

【0052】

### 〔実施例 3〕

担体 I を塩化ルテニウム水溶液の替わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト、硝酸マグネシウム水溶液に浸漬させた以外は実施例 1 と同じ操作により、触媒 I I I を調製し、実施例 1 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 I I I の組成を表 1 に、反応結果を表 5 に示す。

【0053】

### 〔実施例 4〕

#### (1) 触媒調製

$\alpha$  アルミナ粉末に水 20 重量%を加えニーダーで混合した後、圧縮成形し直径 5 mm、長さ 5 mm の円柱状成形炭を得た。これを、 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  の燃焼炉排ガスで乾燥した後、 $1280^{\circ}\text{C}$  で 26 時間焼成し、アルミナ担体 I V を得た。

【0054】

ジルコニウムのオキシ塩化物 ( $\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$ ) の水溶液 ( $\text{ZrO}_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 / n\text{H}_2\text{O} : \text{Ru} 38\% \text{ 含有}$ ) 0.66 g、および硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 2.47 g を溶解するまで 1 時間以上攪拌した。溶液の総量は 10 cc となりこれを含浸液と

した。この含浸液を、上記担体 I V 50 g にポアフィリング法により含浸させた。これを 120℃、5 時間乾燥した。さらに、500℃で 2 時間焼成したのち、16～32 メッシュに粒径を調整し、触媒 I V とした。触媒 I V の組成、物性を表 2 に示す。

## (2) 炭酸ガスによる炭化水素の改質

触媒 I V を用いて、実施例 1 と同様の炭化水素の改質反応を行った。触媒 I V による反応結果を表 5 に示す。

【0055】

### 〔実施例 5〕

担体 I V を実施例 4 の含浸液の代わりに、ジルコニウムのオキシ塩化物 ( $ZrO(OH)Cl$ ) の水溶液 ( $ZrO_2$  に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ( $RuCl_3 / nH_2O$ : Ru 38% 含有) 0.66 g、硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 2.47 g、および硝酸マグネシウム ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 6.36 g を用いて、実施例 4 と同じようにして、10 cc の含浸液を調製した。含浸以降は実施例 4 と同様の操作により、触媒 V を調製した。実施例 1 と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒 V の組成、物性を表 2 に、反応結果を表 5 に示す。

【0056】

### 〔実施例 6〕

実施例 5 で得られた触媒 V を用い、実施例 1 の反応条件での炭酸ガスによる炭化水素の改質反応のうち、メタンと炭酸ガスの 1:1 混合ガスを原料ガスとする代わりに、メタン、炭酸ガス、水蒸気の 1:1:1 混合ガスを原料ガスとして用いて炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表 4 に、反応結果を表 5 に示す。

【0057】

### 〔実施例 7〕

実施例 4 の担体 I V のかわりに、市販の  $\gamma$  アルミナ担体 V I I を用い、含浸液を 30 cc となるよう添加水を調整した以外は実施例 4 と同様の操作で金属担持、乾燥、焼成を行い、触媒 V I I を得た。触媒 V I I の組成を表 2 に示す。

【0058】

## 〔実施例8〕

実施例5の担体Vのかわりに、市販の $\gamma$ アルミナ担体VIIを用い、含浸液を30ccとなるよう添加水を調整した以外は実施例5と同様の操作で金属担持、乾燥、焼成を行い、触媒VIIIを得た。触媒VIIIの組成を表3に示す。

【0059】

## 〔実施例9〕

実施例5で得られた触媒Vを用い、実施例6の反応条件での炭酸ガスによる炭化水素の改質反応のうち、メタン、炭酸ガス、水蒸気の1:1:1混合ガスを原料ガスとする替わりに、メタン、炭酸ガス、水蒸気の3:3:4混合ガスを原料ガスとして用い、反応圧力を $5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ にあげて炭化水素の改質反応を行った。改質反応の反応条件を表4に、反応結果を表5に示す。

【0060】

## 〔比較例1〕

実施例4において用いた含浸液の替わりに、硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.0gを水に溶かし、10ccの含浸液を調製し、この含浸液を $\alpha$ アルミナ担体IVに含浸させた後、実施例4と同様の方法で乾燥した。この含浸、乾燥を5回繰り返した。これ以外は実施例4と同様の操作で触媒IXを調製した。触媒IXを用いて、実施例1と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒Xの性状等を表3に、反応結果を表5に示す。

【0061】

## 〔比較例2〕

実施例4において用いた含浸液の替わりに、3塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_3 / n\text{H}_2\text{O}$ :Ru38%含有) 0.66gを水に溶かし、10ccの含浸液を調製し、この含浸液を $\alpha$ アルミナ担体IVに含浸させた以外は実施例4と同様の操作で触媒Xを調製した。触媒Xを用いて、実施例1と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒Xの性状等を表3に、反応結果を表5に示す。

【0062】

【表1】

表1 ジルコニア担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 I	触媒 II	触媒 III
実施例（改質反応）番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3
担持金属（重量%）			
ジルコニウム	—	—	—
ルテニウム	0.5	0.5	0.5
コバルト	—	1.0	1.0
マグネシウム*	—	—	2.0
ニッケル	—	—	—

\* マグネシウムはMgO換算重量

【0063】



【表 2】

表 2 アルミナ担体触媒の組成、物性

触 媒 種	触媒 I V	触媒 V	触媒 V I I
実施例 (改質反応) 番号	実施例 4	実施例 5, 6, 9	実施例 7
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	5. 0	5. 0	5. 0
ルテニウム	0. 5	0. 5	0. 5
コバルト	1. 0	1. 0	1. 0
マグネシウム*	—	2. 0	—
ニッケル	—	—	—
物性			
比表面積 (m <sup>2</sup> / g)	13. 5	10. 4	
**細孔容積 (cc / g)	0. 26	0. 26	

\* ジルコニウム、マグネシウムは  $ZrO_2$ 、 $MgO$  換算重量

\*\* 金属担持まえの担体の細孔容積

【0064】

【表3】

表3 アルミナ担体触媒の組成

触 媒 種	触媒VIII	触媒IX	触媒X
実施例、比較例番号	実施例8	比較例1	比較例2
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	5.0	—	—
ルテニウム	0.5	—	0.5
コバルト	1.0	—	—
マグネシウム*	2.0	—	—
ニッケル	—	10	—

\* ジルコニウム、マグネシウムは $ZrO_2$ 、 $MgO$  換算重量

【0065】

【表 4】

表 4 炭化水素の改質反応条件

項 目	実施例 1	実施例 6	実施例 9
原料ガス組成 (容量%)			
メタン	50	100/3	30
炭酸ガス	50	100/3	30
水蒸気		100/3	40
反応条件			
温度 (°C)	780	780	780
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0	1.0	5.0
質量空間速度 (h <sup>-1</sup> ) (GHSV)	17000	17000	17000

【0066】

【表 5】

表 5 炭化水素の改質反応結果

	CO 収率 (モル%) *	
	反応 1 時間後	反応 10 時間後
実 施 例 1	8 0	7 7
実 施 例 2	8 5	8 3
実 施 例 3	8 5	8 5
実 施 例 4	8 5	8 3
実 施 例 5	8 5	8 5
実 施 例 6	8 5	8 5
実 施 例 9	8 1	8 1
比 較 例 1	7 8	6 0
比 較 例 2	7 5	6 8

\* (生成物中の CO のモル数) / (原料中の  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  のモル数) X 100

【0067】

## 【発明の効果】

通常のニッケル担持アルミナ担体触媒やルテニウム担体触媒に較べ、本発明の触媒は炭酸ガスによる炭化水素の改質反応において高い一酸化炭素収率を示す。また、長時間経過した後の反応においても本発明の触媒は上記改質反応一酸化炭素収率の低下は少なく、コーク蓄積の少ないことを示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭酸ガスによる炭化水素の改質触媒の提供。

【解決手段】 ルテニウムを担持したジルコニア担体、またはルテニウムおよびジルコニウムを担持した無機酸化物担体からなる、炭酸ガスによる炭化水素の改質用触媒。

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000183646

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

【氏名又は名称】

出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】

100081765

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸24番地4号 出光興産株式  
会社知的財産センター千葉オフィス内

【氏名又は名称】

東平 正道

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名 出光興産株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)